

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-196648

(43)Date of publication of application : 15.07.1994

(51)Int.Cl.

H01L 27/10
H01B 3/00
H01L 21/86
H01L 27/04
H01L 27/108

(21)Application number : 04-358050

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1992

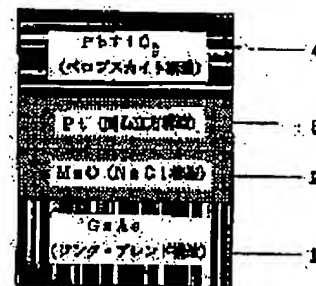
(72)Inventor : NASHIMOTO KEIICHI

(54) ORIENTED FERROELECTRIC THIN FILM DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate the oriented growth of a ferroelectric thin film on a semiconductor single crystal substrate by a method wherein a double-layer structure composed of a buffer thin film and a metal thin film is formed on the semiconductor single crystal substrate.

CONSTITUTION: An epitaxial layer is formed on a GaAs substrate 1 (zinc blend structure) by an excimer laser deposition method wherein the excimer laser is applied to a target surface. Metal Mg is employed as target material. O₂ is introduced during a film forming process and oxidize Mg to form an MgO thin film 2 (NaCl structure). An n-type GaAs wafer is employed as the GaAs substrate 1. After the wafer is washed with solvent, the wafer is etched with H₂SO₄ system solution. After the wafer is rinsed with deionized water and ethanol, the wafer is subjected to spin drying with ethanol under a nitrogen gas flow. Then a Pt thin film 3 (face-centered cubic structure) is built up on the MgO thin film 2 by epitaxial growth. Further, a PbTiO₃ thin film 4 (perovskite structure) is formed on the Pt thin film 3 by oriented growth. This double-layer structure helps the epitaxial growth of the ferroelectric thin film and, further, as it functions as a diffusion barrier, the oriented growth of the ferroelectric thin film on the substrate can be realized.



(18)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-196648

(43)公開日 平成6年(1994)7月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 27/10	4 5 1	7210-4M		
H 0 1 B 3/00		F 9059-5G		
H 0 1 L 21/86				
27/04	C	8427-4M		
		7210-4M		
			H 0 1 L 27/ 10	3 2 6 J
審査請求 未請求 請求項の数 6(全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-358050

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 梨本 恵一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

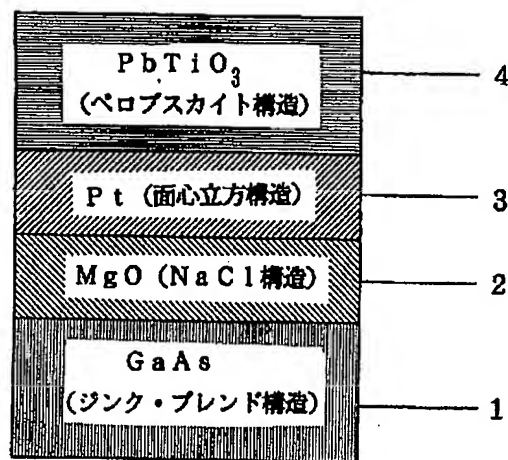
(74)代理人 弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】 配向性強誘電体薄膜素子

(57)【要約】

【目的】 半導体基板上に、金属薄膜を設けた配向性強電体薄膜素子を提供することを目的とし、本発明により高機能の不揮発性メモリーやキャパシター、または光変調素子などの素子を半導体基板上に作製することができる。

【構成】 配向性強誘電体薄膜素子は、半導体単結晶基板上にエピタキシャルまたは配向性のパフ薄膜が形成され、その上にエピタキシャルまたは配向性の金属薄膜が形成され、さらにその上にエピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜が形成された構造を有する。半導体単結晶基板にはSiまたはGaAsが使用でき、パフ薄膜にはMgOまたはMgAl₂O₄が使用でき、金属薄膜にはPd、Pt、Al、AuまたはAgが使用でき、強誘電体薄膜にはABO₃型ペロブスカイトが使用できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体単結晶基板上にエピタキシャルまたは配向性のバッファ薄膜が形成され、その上にエピタキシャルまたは配向性の金属薄膜が形成され、さらにその上にエピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜が形成されてなることを特徴とする配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項2】 前記半導体単結晶基板が、単体半導体または化合物半導体である請求項1記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項3】 前記半導体単結晶基板が、SiまたはGaAsである請求項1記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項4】 前記バッファ薄膜素子がMgOまたはMgAl₂O₄である請求項1記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項5】 前記金属薄膜が、Pd、Pt、Al、AuおよびAgよりなる群から選ばれる請求項1記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項6】 前記強誘電体薄膜がABO₃型ペロブスカイトである請求項1記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の技術分野】この発明は、エピタキシャルまたは配向性のバッファ層と金属層を用い、半導体単結晶基板上にエピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜を形成したものであって、不揮発性メモリーやキャパシター、または光変調素子などを半導体基板上に作製する場合に使用することができる配向性強誘電体薄膜素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、酸化物強誘電体薄膜は、強誘電体のもつ強誘電性、圧電性、焦電性、電気光学効果などの多くの性質により不揮発性メモリーを始めとして、表面弾性波素子、赤外線焦電素子、音響光学素子、電気光学素子など多くの応用が期待されている。これらの応用のうち、薄膜光導波路構造での低光損失化と単結晶並みの分極特性や電気光学効果を得るために単結晶薄膜の作製が不可欠である。それゆえ、BaTiO₃、PbTiO₃、Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O₃(PLZT)、LiNbO₃、KNbO₃、Bi₂Ti₂O₇などのエピタキシャル強誘電体薄膜が、RF-マグネトロン・スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、レーザー・アブレーション、有機金属化学蒸着(MOCVD)などの方法によって酸化物単結晶基板上に形成することが数多く試みられている。

【0003】ところが、半導体素子との集積化のためには、半導体基板上に強誘電体薄膜を作製することが必要である。半導体基板上に強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させることは、高成長温度、半導体と強誘電体との間の相互拡散、半導体の酸化などの為に難しい。さら

に、GaAs基板上に強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させることは、次のような理由で難しい。すなわち、GaAsは400℃以上では表面のAsが減少し、690℃以上ではAs、雰囲気なしではAsとGaの層ごとの昇華が始まることが知られている。また、GaAs基板上への強誘電体薄膜作製の報告は極めて数少なく、PLZTをGaAs基板上に成長させた際には、PbのGaAsへの拡散が検出されている。これらの理由のため、低温で半導体基板上でエピタキシャル成長し、強誘電体薄膜のエピタキシャル成長を助け、かつ拡散バリアとしても働くキャッピング層をバッファ層として半導体基板上に形成することが必要である。

【0004】これに対して、特開昭61-185808号公報には、Si(100)単結晶上にスピネルMgAl₂O₄(100)または酸化マグネシウムMgO(100)をバッファ層としてエピタキシャル成長した基板上に、強誘電体化合物をエピタキシャル成長させることが開示されている。しかしながら、この場合には、強誘電体薄膜とMgAl₂O₄、またはMgOとの間に電極が存在しないために、素子への応用が限られていた。また、特開平3-262173号公報には、半導体単結晶基板の(111)面上に(111)配向性の貴金属薄膜を形成し、その上に(111)配向性の強誘電体薄膜を形成することが記載されているが、この場合、半導体と金属の反応を避けることが困難であるという問題があった。

【0005】一方、白金(Pt)はMgO単結晶基板上にエピタキシャル成長できることが知られており、例えば、K. Iijima他; J. Appl. Phys. 60(1986)p361には、(100)配向性のPtをMgO(100)単結晶基板上にエピタキシャル成長させることが記載されている。また、本発明者等は、先に、化学的に極めて安定なMgOを半導体基板上にエピタキシャル成長させることを提案した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来、半導体単結晶を基板とし、金属薄膜を設けた配向性強誘電体薄膜素子は知られていなく、その作製が困難であって未だ実現しておらず、その実現が求められていた。本発明は、従来の技術における上記のような実情に鑑みてなされたものである。したがって、本発明の目的は、半導体基板上に、金属薄膜を設けた配向性強誘電体薄膜素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等はさらに検討を続けた結果、半導体単結晶基板上に、エピタキシャルまたは配向性のMgOまたはMgAl₂O₄よりなるバッファ薄膜を形成すると、Pd、Pt、Al、Au、Ag等の金属がエピタキシャルまたは配向性をもって形成することを見出し、本発明を完成した。したがって、

本発明の配向性強誘電体薄膜素子は、半導体単結晶基板上にエビタキシャルまたは配向性のパフ膜が形成され、その上にエビタルシャルまたは配向性の金属薄膜が形成され、さらにその上にエビタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜が形成されてなることを特徴とする。

【0008】以下、本発明について詳記する。本発明において、半導体単結晶基板としては、単体半導体または化合物半導体よりなるものが使用される。単体半導体としては、Si、Ge、ダイヤモンド等があげられ、化合物半導体としては、III-V系の化合物半導体であるA

【0009】上記半導体単結晶基板上に形成されるエビタキシャルまたは配向性のパフ膜としては、MgOまたはMgAl₂O₄が好ましいものとして使用される。このパフ膜は、電子ビーム蒸着、フラッシュ蒸着、イオン・プレーティング、Rf-マグネトロン・スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、レーザー・アブレーション、モレキュラー・ビーム・エビタキシー(MBE)、化学蒸着(CVD)、プラズマCVD、有機金属化学蒸着(MOCVD)等より選ばれる気相成長法およびゾルゲル法等のウェット・プロセスによって作製することができる。

【0010】上記パフ膜上に形成されるエビタキ*

*シャルまたは配向性の金属薄膜は、電子ビーム蒸着、フラッシュ蒸着、イオン・プレーティング、Rf-マグネトロン・スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、レーザー・アブレーション、モレキュラー・ビーム・エビタキシー(MBE)等より選ばれる気相成長法によって作製することができる。

【0011】使用される金属としては、パフ膜および強誘電体に格子定数が近いものが好ましい。例えば、パフ膜がMgOまたはMgAl₂O₄よりなり、強誘電体がBaTiO₃またはPbTiO₃の場合には、Pd、Pt、Al、Au、Agが好ましいものとして使用される。(後記表1参照)

【0012】金属薄膜の上には、エビタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜が形成されるが、強誘電体としてはABO₃型ペロブスカイト構造を有するものが使用される。具体的には、BaTiO₃、PbTiO₃、Pb_{1-x}La_x(Zr,Ti)_{1-x/4}O₃(PLZT)、LiNbO₃、KNbO₃、Bi,Ti,O₃などがあげられる。この強誘電体薄膜は、電子ビーム蒸着、フラッシュ蒸着、イオン・プレーティング、Rf-マグネトロン・スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、レーザー・アブレーション、モレキュラー・ビーム・エビタキシー(MBE)、化学蒸着(CVD)、プラズマCVD、有機金属化学蒸着(MOCVD)等より選ばれる気相成長法およびゾルゲル法等のウェット・プロセスによって作製することができる。

【0013】なお、本発明において、好ましく使用できる材料の結晶構造および格子定数を表1に示す。

【表1】

結晶	結晶構造		格子定数(A)	
			a軸	c軸
BaTiO ₃	ペロブスカイト	正方晶	3.994	4.038
PbTiO ₃	ペロブスカイト	正方晶	3.905	4.153
Pd	面心立方	立方晶	3.8898	
Pt	面心立方	立方晶	3.9231	
Al	面心立方	立方晶	4.0494	
Au	面心立方	立方晶	4.0786	
Ag	面心立方	立方晶	4.0862	
MgO	NaCl	立方晶	4.213	
MgAl ₂ O ₄	スピネル	立方晶	8.083 (1/2=4.042)	
Si	ダイヤモンド	立方晶	5.4301	
GaAs	ジंक・ブレンド	立方晶	5.6534	

【0014】本発明における好ましい強誘電体薄膜素子 50 としては、半導体単結晶基板上にエビタキシャルまたは

配向性のMgOパフ層が形成され、その上にエビタキシャルまたは配向性の金属層が形成され、さらにその上にエビタキシャルまたは配向性のペロブスカイトABO₃型強誘電体薄膜が形成されたものをあげることができる。

【0015】本発明の配向性強誘電体薄膜素子は、上記の構成を有するから、半導体単結晶基板上におけるパフ層および金属薄膜よりなる二重層が、強誘電体薄膜のエビタキシャル成長を助け、かつ拡散バリアとしても働き、かつ金属薄膜が、強誘電体薄膜を使用した素子における下部電極としても作用する。

【0016】

【実施例】実施例1

GaAs基板へのエビタキシャル層の形成を、ターゲット表面をUVレーザー・パルスにより瞬間的に加熱し蒸着を行うエキシマ・レーザー・デポジション法によって行った。レーザーはXeClエキシマ・レーザー（波長308nm）を用い、パルス周期4Hz、パルス長17ns、エネルギー130mJ（ターゲット表面でのエネルギー密度1.3J/cm²）の条件とした。ターゲットと基板の距離は50mmであった。ターゲットとしては、PbTiO₃、PtおよびMgOは、波長308nmに吸収を持たないために金属Mgを用いた。MgOは10eV以上の高い結合エネルギーを持っているため、O₂を成膜中に導入し、それによってMgは容易に酸化された。基板はハロゲン・ランプによって加熱した。GaAs基板としては、n型、(100)±0.2°、6×6mmのウエハーを用いた。これらの基板は溶剤洗浄の後、H₂SO₄系の溶液にてエッチングを行った。さらにこの基板を脱イオン水とエタノールでリンスし、最後に窒素流下でエタノールによるスピン乾燥を行った。エッチング後に脱イオン水リンスで形成されたGaAs基板表面の単層酸化膜は、パッシベーション層として働き、また582℃で解離するという報告がある。したがって、スピン乾燥後に基板を直ちにデポジション・チャンバーに導入し、一定温度、バックグラウンド圧力3×10⁻⁷Torrにて加熱を行ってGaAs表面の不動体層の脱離（昇華）をはかり、続いて100～1000オングストロームの厚さにMgOの成膜を行った。

【0017】X線回折によって解析すると、成膜したMgOは広い範囲の条件にて(100)面単一配向のエビタキシャル膜となったが、特に250～450℃、5×10⁻⁶～1×10⁻⁴Torr O₂の条件で良質な薄膜になった。MgOとGaAsの面内結晶方位の関係を同定するために、X線回折ファイ・スキャンを行った。立方晶において(100)面に対して45°の角度をもつ(202)面についてのファイ・スキャンは、MgO(100)/GaAs(100)のMgOに対して90°の回転周期をもつシャープなピークを示し、この位置はGaAsのピーク位置に一致した。これらのことか

ら、MgOとGaAsとの結晶学的関係は、格子不整が25.5%となるにもかかわらず、MgOとGaAsの結晶方位の関係は、MgO(100)//GaAs(100)、面内方位MgO[001]//GaAs[001]であることが分かった。

【0018】MgOとGaAs基板の界面を高分解能透過型電子顕微鏡にて観察すると、MgO-GaAs界面ではMgO:GaAs=4:3の格子整合による二次元超格子が形成されており、界面には二次層などの生成はなく急峻な界面であった。4:3の格子整合を考えると、MgO:GaAs=4:3では0.7%となり、大きな格子不整合を持つにもかかわらず、膜内応力が緩和されてMgO[001]//GaAs[001]のエビタキシャル成長が実現されたと考えられる。

【0019】次に、500～700℃、バックグラウンド圧力3×10⁻⁷Torrの条件で、Pt結晶をMgO薄膜に対してエビタキシャル成長させた。MgOパフ層上にその場成長した膜厚500～2000オングストロームのPt薄膜は、X線回折によると、結晶方位の関係が、Pt(100)//MgO(100)//GaAs(100)、面内方位Pt[001]//MgO[001]//GaAs[001]であった。さらに、600～800℃、1×10⁻⁴～1×10⁻²Torr O₂の条件で、PbTiO₃結晶をエビタキシャルまたは配向性成長させて、Pt薄膜上にその場成長した膜厚500～5000オングストロームのPbTiO₃薄膜を形成した。X線回折パターンを解析すると、PbTiO₃はほぼ完全なc軸配向性であり、結晶方位の関係は、PbTiO₃(001)//Pt(100)//MgO(100)//GaAs(100)およびPbTiO₃[010]//Pt[001]//MgO[001]//GaAs[001]であった。

【0020】得られた強誘電体薄膜素子について、図1にその模式的断面図を示す。なお、図において、1はGaAs単結晶基板（ジंक・ブレンド構造）、2はMgO薄膜（NaCl構造）、3はPt薄膜（面心立方構造）、4はPbTiO₃薄膜（ペロブスカイト構造）である。

【0021】走査型電子顕微鏡によって観察したPbTiO₃の表面は、極めて平滑であった。このことから、このPbTiO₃膜は、その表面平滑性においては、光導波路として良好な低光減衰特性を示すことを意味する。また、1000オングストローム-Pt/3000オングストローム-PbTiO₃/1000オングストローム-Pt/1000オングストローム-MgO/GaAsのキャパシター構造において、Pt間に電圧を印加することにより、PbTiO₃の分極特性を測定すると、この構造によるP-E特性はヒステリシス・ループを示し、PbTiO₃は構造解析によって推定したように、分極軸が単結晶GaAs基板に垂直に配向した強誘

電相(正方晶)であることが分かった。

【0022】実施例2

SiへのエピタキシャルMgOバッファ層の形成を上記実施例1とはほぼ同様に行った。Si基板として、n型またはp型、(100)面、6×6mmのウェハーを用いた。MgOバッファ層が形成された基板を、先の実施例1とはほぼ同様に溶剤洗浄した後、HFによるエッチング、乾燥を行い、基板を直ちにデポジション・チャンバーに導入し、一定温度、バックグラウンド圧力 3×10^{-7} Torr、500℃以上にて加熱を行ってSi表面のH不動態層の脱離(昇華)をはかった。続いてMgOを200~600℃、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-7}$ Torr O_2 の条件にて約500オングストロームの厚さにMgOを成膜し、MgOとSiの面内結晶方位の関係が、MgO(100)//Si(100)、MgO[001]//Si[001]であるエピタキシャル薄膜を得た。次に、500~700℃、バックグラウンド圧力 3×10^{-7} の条件でMgOバッファ層上に膜厚1000~2000オングストロームのPt薄膜をその場エピタキシャル成長させ、Pt(100)//MgO(100)//Si(100)、Pt[001]//MgO[001]//Si[001]の結晶方位の関係を得た。

【0023】続いて、800~800℃、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-7}$ Torr O_2 の条件でPbTiO₃をc軸配向成長させ、Pt薄膜上にその場成長した膜厚1000~3000オングストロームのPbTiO₃膜を形成した。X線回折パターンによって同定したPbTiO₃とPt/MgO/Siの結晶方位の関係は、PbTiO₃(001)//Pt(100)//MgO(100)//Si(100)、PbTiO₃[100]//Pt[001]//MgO[001]//Si[001]であった。

【0024】また、同様にしてPb_{1-x}Ti_xO₃(PZT)およびPb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O₃(PLZT)についても、Si基板上に、エピタキシャルMgOバッファ層およびPt薄膜を介してエピタキシャル成長させることができた。なお、この実施例においては結晶方位の関係としてPbTiO₃(001)//Pt(100)//MgO(100)//Si(100)、PbTiO₃[001]//Pt[100]//MgO[100]//Si[100]が得られたが、結晶方位の関係はこれに限定されるものではなく、例えば、結晶

方位の関係がABO₃(111)//金属(111)//MgO(111)//半導体(111)のエピタキシャルまたは配向性の関係も可能である。

【0025】なお、上記実施例では、成膜にはエキシマ・レーザー・デポジション法を用いたが、成膜プロセスはこれに限定されるものではなく、RF-マグネトロン・スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、電子ビーム蒸着、フラッシュ蒸着、イオン・プレーティング、モレキュラー・ビーム・エピタキシ(MBE)、イオン化クラスター・ビーム・エピタキシ、化学気相成長法(CVD)、有機金属化学気相成長法(MOCVD)、プラズマCVDなどの気相成長法およびゾルゲル法などのウェット・プロセスが同様に有効に使用できる。

【0026】

【発明の効果】本発明においては、半導体単結晶基板上に、バッファ薄膜および金属薄膜よりなる二層構造が形成され、これが強誘電体薄膜のエピタキシャル成長を助け、かつ拡散バリアとしても働くので、半導体単結晶基板上で強誘電体薄膜の配向成長が可能になる。また、金属薄膜が形成されているので、強誘電体薄膜を使用した素子において、金属薄膜が下部電極として働き、高機能の不揮発性メモリーやキャパシターとして使用できる。さらに、本発明の配向性強誘電体薄膜素子は、配向が制御できるので、大きな残留分極値や大きな電気光学定数等を得ることができ、また、強誘電体スイッチング素子と半導体集積回路とを組み合わせた三次元素子の作製が可能になる。また、強誘電体の屈折率は、一般に半導体よりも小さいが、強誘電体と半導体間の金属薄膜によって、半導体レーザー光を強誘電体薄膜光導波路中に閉じ込めることが可能になり、本発明の配向性強誘電体薄膜素子を利用して光変調素子をGaAs系半導体基板レーザー素子上に作製したり、光集積回路をSi半導体集積回路上に作製することが可能になる。

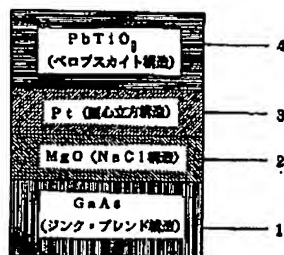
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の配向性強誘電体薄膜素子の模式的断面図である。

【符号の説明】

1…GaAs単結晶基板、2…MgO薄膜、3…Pt薄膜、4…PbTiO₃薄膜。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.¹

H01L 27/108

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所